

PCT/JP2004/004026

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 3. 2004

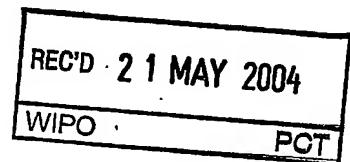
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月26日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-085170
[ST. 10/C]: [JP2003-085170]

出 願 人
Applicant(s): 東ソー・エフテック株式会社

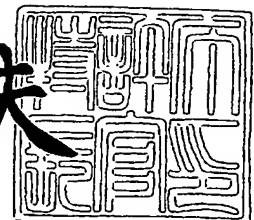


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3036657

【書類名】 特許願

【整理番号】 FT03033

【提出日】 平成15年 3月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市政所 4 丁目 6 - 6

【氏名】 徳久賢治

【発明者】

【住所又は居所】 山口県新南陽市土井 2 丁目 1 5 - 4

【氏名】 三村英之

【発明者】

【住所又は居所】 山口県下松市若宮町 6 - 1 0

【氏名】 河田恒佐

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市遠石 3 丁目 8 - 5 2

【氏名】 荒井昭治

【特許出願人】

【識別番号】 591180358

【氏名又は名称】 東ソー・エフテック株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067541

【弁理士】

【氏名又は名称】 岸田正行

【選任した代理人】

【識別番号】 100108361

【弁理士】

【氏名又は名称】 小花弘路

【選任した代理人】

【識別番号】 100103506

【弁理士】

【氏名又は名称】 高野弘晋

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044716

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

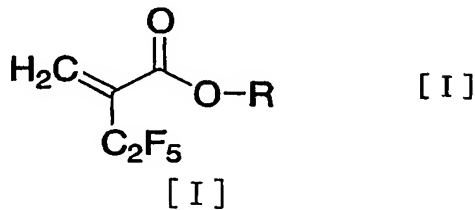
【書類名】 明細書

【発明の名称】 α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 [I]

【化 1】

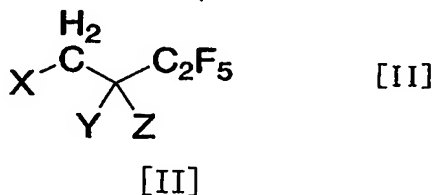


[式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環）で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す]

で表される α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体。

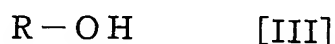
【請求項 2】 パラジウム触媒、一酸化炭素および塩基の存在下、一般式 [II]

【化 2】



[式中、Xはハロゲン原子を示すかXYで結合を形成し、Yは水素原子を示すかXYで結合を形成し、Zはハロゲン原子を示す]

で表されるハロゲン化炭化水素と一般式 [III]

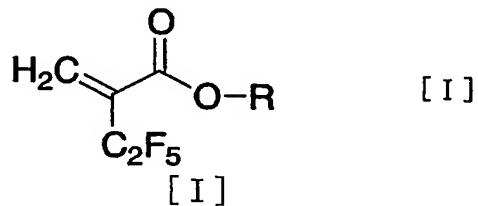


[式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1

～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環)で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す]

で表される水および／またはアルコール類を反応させることを特徴とする一般式
[I]

【化3】



【式中、Rは前記同様】

で表される α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体の製造方法。

【請求項3】 さらにヨウ素陰イオン発生剤を存在させることを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、医農薬中間体ならびに機能性高分子材料として有用な α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体の工業的に有利な新規製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献1】 特開昭58-154529号公報

【特許文献2】 特開昭62-129242号公報

【特許文献3】 特開2001-288138公報

【非特許文献1】 J.Org.Chem., Vol. 33, No. 1, p. 280 (1968年)

【非特許文献2】 J.Fluorine.Chem., Vol. 29, p. 431 (1985年)

【0003】

α 位がパーフルオロアルキル化されたアクリル酸やそのエステルの合成法はこ

れまでにいくつか報告されている。例として、1-パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンを塩基およびパラジウム触媒存在下カルボニル化する合成法（特許文献1）、1-パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンをn-ブチルリチウムでリチオ化し二酸化炭素と反応させる合成法（非特許文献1）、1-パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンからグリニア試薬を合成し二酸化炭素と反応させる合成法（非特許文献2）、亜鉛と1-パーフルオロアルキル-1-ハロゲノエチレンと二酸化炭素を反応させる合成法（特許文献2、特許文献3）をあげる事ができる。

【0004】

しかし、そのほとんどが α -トリフルオロメチルアクリル酸誘導体に関する合成法である。その他のパーフルオロアルキル基に関しては、パーフルオロブチル基で置換されたアクリル酸に関し、亜鉛を用いる方法が知られているのみである。すなわち、 α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体は、これまで知られておらず、したがって、その合成方法も知られていなかった。パーフルオロアルキル基の鎖長の長さが異なると、溶媒や他の化合物との親和性や反応性が異なるため、 α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体に関して、新たに合成方法を検討する必要があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の技術上の問題点に鑑みてなされたものである。その課題は、 α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体および、その製造法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

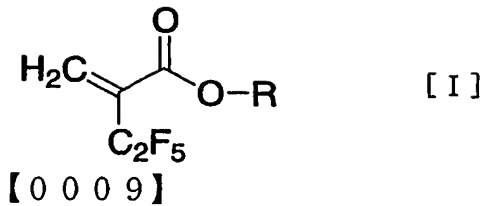
本発明者らは、先の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成した。

【0007】

すなわち、本発明は、一般式 [I]

【0008】

【化 4】



[I]

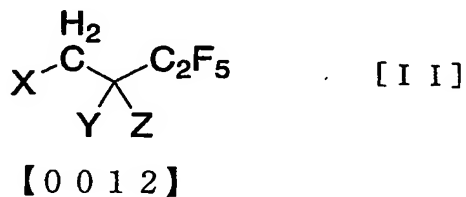
〔式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環）で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す〕で表される α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体に関するものである。

【0010】

加えて本発明は、パラジウム触媒、一酸化炭素および塩基の存在下、一般式 [II]

【0011】

【化 5】



[II]

〔式中、Xはハロゲン原子を示すかXYで結合を形成し、Yは水素原子を示すかXYで結合を形成し、Zはハロゲン原子を示す〕で表されるハロゲン化炭化水素と一般式 [III]

【0013】

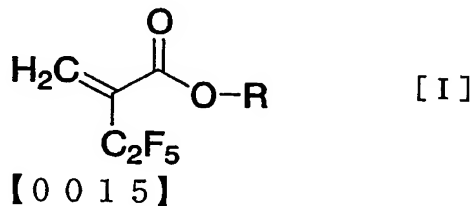


〔式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1

～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環)で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す]で表される水およびアルコール類を反応させること特徴とする一般式 [I]

【0014】

【化6】



[I]

[式中、Rは前記同様]で表される α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体の製造方法に関するものである。

【0016】

【発明実施の形態】

以下に、さらに詳細に本発明を説明する。

【0017】

本発明の一般式 [I] およびに一般式 [III] おいて、無置換もしくは置換された芳香環のうち、無置換の芳香環としては、例えばフェニル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基、ピロリル基、ピラゾリル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、1, 2, 5-チアジアゾリル基、1, 2, 4-チアジアゾリル基、ピリジル基、をあげることができ、好ましくは、フェニル基、ナフチル基をあげることができる。置換された芳香環とは、先にあげた無置換の芳香環が、同一または相異なる1以上の置換基で置換された芳香環であり、置換基としては、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基などの炭素数1～5の低級アルキル基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、*t*-ブトキシ基などの炭素数1～5の低級アルコキシ基をあげることができ、好ましくは、トリル基、メシチル基、アニシル基をあげることができる。ハロゲン

原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素をあげることができる。環状部分を有してもよい炭素数 1～10 個の直鎖および分岐したアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、シクロピロキシ基、シクロヘキシルオキシ基などをあげることができる。環状部分を有してもよい炭素数 1～20 個の直鎖および分岐したアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、ペンチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、1, 2-ジメチルプロピル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、ジメチルシクロプロピル基、メチルシクロブチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロオクチル基、ノニル基、ノルボニル基、アダマンチル基、ビスクロ[2, 2, 2]オクチル基、ビスクロ[3, 2, 1]オクチル基などをあげることができる。

【0018】

本発明の一般式 [II] において、ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素をあげることができ、好ましくは、臭素である。

【0019】

本発明で用いられるパラジウム触媒としては、例えばパラジウム黒、パラジウムスポンジなどの金属パラジウム、パラジウム/炭素、パラジウム/アルミナ、パラジウム/アスベスト、パラジウム/硫酸バリウム、パラジウム/炭酸バリウム、パラジウム/炭酸カルシウム、パラジウム/ポリエチレンアミンなどの担持パラジウム、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウム、トリフルオロ酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウム、硫酸パラジウム、シアン化パラジウム、アリルパラジウムクロリドダイマー、パラジウムアセチルアセトナートなどのパラジウム塩、ナトリウムヘキサクロロパラデード、カリウムヘキサクロロパラデード、ナトリウムテトラクロロパラデート、カリウムテトラクロロパラデート、カリウムテトラブromoパラデート、硼フッ化テトラ(アセトニトリル)パラジウム、アンモニウムテトラクロロパラデート、ア

ンモニウムヘキサクロロパラデート、ジクロロビス（アセトニトリル）パラジウム、ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウムなどのパラジウム錯塩及び錯化合物、ジクロロジアミンパラジウム、硝酸テトラアンミンパラジウム、テトラアンミンパラジウムテトラクロロパラデート、ジクロロジピリジンパラジウム、ジクロロ（2，2'－ビピリジル）パラジウム、ジクロロ（4，4'－ジメチル－2，2'－ビピリジル）パラジウム、ジクロロ（フェナントロリン）パラジウム、硝酸（フェナントロリン）パラジウム、ジクロロ（テトラメチルフェナントロリン）パラジウム、硝酸（テトラメチルフェナントロリン）パラジウム、硝酸ジフェナントロリンパラジウム、硝酸ビス（テトラメチルフェナントロリン）パラジウムなどのアミン系パラジウム錯体、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロビス（トリシクロヘキシルホスフィン）パラジウム、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ジクロロ[1，2－ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン]パラジウム、ジクロロ[1，3－ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン]パラジウム、ジクロロ[1，4－ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン]パラジウム、ジクロロ[1，1'－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン]パラジウムなどのホスフィン系パラジウム錯体などをあげることができる。

【0020】

アミン系パラジウム錯体やホスフィン系パラジウム錯体の場合には、原料となるパラジウム化合物と配位子となる化合物を添加することによって、反応系中で調製して用いることができる。系中で調製して用いることができるパラジウム化合物の例としては、前記担持パラジウムやパラジウム塩をあげることができる。系中で調製して用いることができるアミン系錯体の配位子となる化合物の例としては、例えばアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、1，2－ビス（ジメチルアミノ）エタン、1，2－ビス（ジフェニルアミノ）エタン、1，2－ビス（ジメチルアミノ）プロパン、1，3－ビス（ジメチルアミノ）プロパン、ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン、2，2'－ビピリジル、4，4'－ジメチル－2，2'－ビピリジル、2，2'－ビキノリン、フェナントロリン、テトラメチルフェナントロリン、などをあげることができる。系中で調

製して用いることができるホスフィン系錯体の配位子の例としては、トリフェニルホスフィン、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、1, 4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-スルホン酸ナトリウム塩、トリ（2-フリル）ホスフィン、トリス（2, 6-ジメトキシフェニル）ホスフィン、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン、トリス（4-メチルフェニル）ホスフィン、トリス（3-メチルフェニル）ホスフィン、トリス（2-メチルフェニル）ホスフィン、などをあげることができる。

【0021】

これらパラジウム触媒の使用量は、前記一般式 [II] で示される化合物に対するモル比 0.0001～0.1 であるが、好ましくは、モル比 0.001～0.05 である。

【0022】

本発明で用いられる塩基としては、無機塩基および有機塩基をあげることができる。無機塩基としては、例えば水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウムなどのアルカリ金属水素化物、水素化マグネシウム、水素化カルシウムなどのアルカリ土類金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ土類金属炭酸塩をあげることができる。有機塩基としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ジメチルベンジルアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチル-1, 8-ナフタレンジアミンなどの三級アミン、ピリジン、ピロール、ウラシル、コリジン、ルチジンなどの複素芳香族アミン、1, 8-ジアザ-ビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (DBU)、1, 5-ジアザ-ビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン (DBN) などの環状アミジン、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム *t*-ブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウム *t*-ブトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド、マグネシウムジエトキシド、マグネシウムジメトキシドなどのアルカ

リ土類金属アルコキシド、陰イオン交換樹脂をあげることができる。これらの塩基は単独もしくは二種類以上を任意の割合で混合して用いることができるが、好ましくは、三級アミン、複素芳香族アミン、環状アミジンのいずれか1種類以上を主成分として用いることができる。

【0023】

これら塩基の使用量は、前記一般式 [II] で示されるハロゲン化炭化水素に対するモル比0.5～大過剰量であるが、好ましくはモル比1～4である。

【0024】

本発明の製造方法は、反応収率向上のためヨウ素陰イオン発生剤の存在下に実施することが好ましい。ヨウ素陰イオン発生剤は、本発明の製造法による反応系中で、ヨウ素陰イオンを発生しうる化合物であり、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化第一銅、ヨウ化亜鉛、ヨウ化鉄、ヨウ化錫などの金属ヨウ化物類、ヨウ化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化ベンジルトリエチルアンモニウム、ヨウ化トリエチルアンモニウムなどのヨウ化アンモニウム類、ヨウ化ビニル、3,3,3-トリフルオロ-2-ヨードプロペンなどのビニルヨウ化物類、ヨードベンゼン、ヨードトルエン、ヨードピリジン、ヨードフランなどの芳香族ヨウ化物類、ヨウ素、ヨウ化水素などをあげることができる。

【0025】

これら、ヨウ素陰イオン発生剤の使用量は、前記一般式 [II] で示されるハロゲン化炭化水素に対するモル比0.5～10%である。

【0026】

本発明の前記一般式で表される α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体は、パラジウム触媒、一酸化炭素および塩基の存在下、前記一般式 [II] で表されるハロゲン化炭化水素と水および／またはアルコール類を反応させることにより得られるが、さらに溶媒の存在下に行ってもよい。

【0027】

溶媒としては、先に示した有機塩基のうち反応温度で液体である有機塩基、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素

類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸アミル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどのエステル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、リン酸ヘキサメチルトリアミドなどの極性溶媒をあげることができる。

【0028】

発明の製造法を実施する温度範囲は室温から300℃であり、好ましくは、60℃から160℃である。

【0029】

【実施例】

次に本発明を実施例によって詳細に説明するが、本発明はこの実施例によって限定されるものではない。

【0030】

実施例1

2-ブromo-4,4,4,3,3-ペンタフルオロブテン(31.7g)、トリエチルアミン(28.4g)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)(1.011g)、ヨウ化カリウム(0.493g)、水(3.6g)、テトラヒドロフラン(82g)を加圧容器に仕込み、反応温度80℃、一酸化炭素圧0.7MPaGで14時間攪拌した。一酸化炭素は圧力調整器を用い連続的に添加した。冷却後、常圧に戻し、6N塩酸(60mL)を添加して攪拌後二層分離し、有機層72gを得た。有機層の一部(10g)を濃縮し、球付き蒸留装置に仕込んだ。3kPaに減圧し、順次昇温すると、74℃で留分0.16gを取得し、88~108℃で α -ペンタフルオロエチルアクリル酸が主成分である留分0.60gを取得した。

α -ペンタフルオロエチルアクリル酸

^1H -NMR (200MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 7.027 (1H, t, $J=2.0\text{Hz}$), 6.600 (9H, br s)

^{19}F -NMR (90MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : -83.4 (3F, s), -113.7 (2F, s)

GC-MS (EI) m/z : 190, 173, 121, 101, 95, 75, 69, 57, 45

【0031】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、医農薬中間体ならびに機能性高分子材料として有用な α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体およびその製造方法を提供できる。

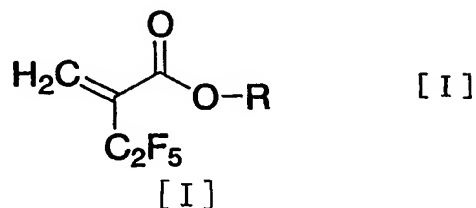
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来技術の欠点のない、 α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体を提供する。

【解決手段】 一般式 [I]

【化1】



[式中、Rは水素原子、無置換もしくは置換された芳香環、または、無置換もしくは1以上の置換基（ハロゲン原子、水酸基、環状部分を有してもよい炭素数1～10個の直鎖および分岐したアルコキシ基、無置換もしくは置換された芳香環）で置換された環状部分を有してもよい炭素数1～20個の直鎖および分岐したアルキル基を示す]

で表される α -ペンタフルオロエチルアクリル酸誘導体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 8 5 1 7 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 1 1 8 0 3 5 8]

- | | |
|----------|----------------------|
| 1. 変更年月日 | 2 0 0 2 年 1 0 月 4 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都中央区京橋三丁目 2 番 4 号 |
| 氏 名 | 東ソー・エフテック株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 3 年 6 月 1 0 日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 山口県周南市開成町 4 9 8 8 番地 |
| 氏 名 | 東ソー・エフテック株式会社 |